Elektrochemische Oxydation von Benzaldehyd und Benzoësäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ELDOR UHL

aus Basel.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1919.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0066

Elektrochemische Oxydation von Benzaldehyd und Benzoësäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ELDOR UHL

aus Basel.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1919.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 28. Oktober 1919.

Prof. Dr. H. Zörnig
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Einleitung.

H. D. Law und *F. M. Perkin*[1]) oxydierten mit Hilfe des elektrischen Stromes an Platinanoden substituierte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Sie emulgierten 4 kg Toluol in verdünnter Schwefelsäure, erhielten aber infolge zu langer Elektrolyse nur Kohlendioxyd und Wasser, die Endprodukte jeder elektrochemischen Oxydation. Sie verwendeten dann in der Folge eine Emulsion von Toluol, Aceton und 20prozentiger Schwefelsäure. Die Anode bestand aus Platin, und Anoden- und Kathodenraum waren durch eine poröse Tonzelle voneinander getrennt. In dieser Versuchsanordnung erhielten sie aus Toluol 7—8 % Benzaldehyd und eine kleine Menge Benzylalkohol. Sie fanden aber nie Benzoësäure. Auch aus den Homologen des Toluols, dem o- und p-Xylol, konnten sie nur die Monoaldehyde, aber nie die entsprechenden Säuren isolieren.

Fr. Fichter und *R. Stocker*[2]) fanden bei der elektrochemischen Oxydation des Toluols auch Produkte, die nur durch Angriff der Kernwasserstoffatome entstanden waren. Sie erhielten aus Toluol, emulgiert in reiner verdünnter Schwefelsäure an einer Bleisuperoxydanode neben etwas Benzaldehyd Toluchinon, Phenol und Hydrochinon.

Die Tatsache, dass die Oxydation auf der Stufe des Benzaldehyds stehen bleiben soll, ist fast unerklärlich, wenn man an die grosse Oxydierbarkeit des Benzaldehyds durch rein chemische Oxydationsmittel denkt; schon der Luftsauerstoff führt Benzaldehyd in kurzer Zeit in Benzoësäure über. Nach allen bis jetzt gemachten Beobachtungen besitzt doch der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff eine kräftigere Oxydationswirkung als der auf rein chemischem Wege erzeugte.

Zur vollständigen Aufklärung des Oxydationsverlaufs bei der Elektrolyse von Toluol waren also noch folgende Fragen zu beantworten:

---

[1]) Trans. Farad. Soc. *1*, 31 (1904).
[2]) B. *47*, 2007 (1914).

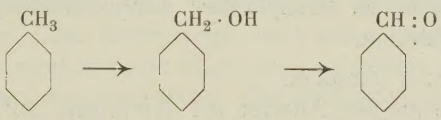
I. Was gibt Benzaldehyd bei der elektrochemischen Oxydation?
II. Wenn das Oxydationsprodukt Benzoësäure ist, warum konnte dieselbe bei der Elektrolyse von Toluol bis jetzt nicht nachgewiesen werden?
III. Was gibt Benzoësäure bei der elektrochemischen Oxydation?

Löb[1]) unterwarf Benzoësäure der elektrochemischen Oxydation. Er arbeitete mit einem Gemisch von 100 gr Benzoësäure, 350 gr Wasser und 40 gr Natriumhydroxyd und erhielt als Oxydationsprodukt 1 % einer Natriumverbindung, die er analysierte und der er die empirische Formel $C_5H_5O_6Na$ zuschrieb. Über den innern Aufbau dieser Substanz konnte er jedoch keine Erklärung geben. Es war also nötig, auch die elektrochemische Oxydation von Benzoësäure neu zu studieren.

[1]) Jahrb. El. Chem. *3*, 296 (1897).

Hauptteil.

Die Untersuchungen von *Law* und *Perkin* und von *Fichter* und *Stocker* über den Reaktionsverlauf bei der elektrochemischen Oxydation von Toluol in bezug auf die Seitenkette ergeben bis jetzt folgendes Resultat:



Um die Frage nach dem Verlauf der weitern Oxydation des Benzaldehyds zu beantworten, schien es am aussichtsreichsten, Benzaldehyd für sich allein der elektrochemischen Oxydation zu unterwerfen.

Oxydation von Benzaldehyd.

Bei den ersten Versuchen benützte ich als Anode einen mit einer Schicht von Bleisuperoxyd überzogenen Bleikolben, der zugleich als Rührer diente; die Kathode war ein Bleiblech. Als Elektrolysierflüssigkeit diente normale Schwefelsäure. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine poröse Tonzelle voneinander getrennt. Ich erhielt dabei als Elektrolysenprodukt Benzoësäure. Es kam mir aber sofort der Zweifel, ob die gebildete Benzoësäure auch wirklich auf rein elektrochemischem Wege durch den an der Anode entwickelten Sauerstoff entstanden sei, oder ob nicht vielleicht das Bleisuperoxyd den leicht oxydierbaren Benzaldehyd auf rein chemischem Wege in Benzoësäure übergeführt habe. Um diese Frage zu entscheiden, erhitzte ich 10 gr frisch destillierten Benzaldehyd mit 3 gr Bleisuperoxyd und 100 cm^3 normaler Schwefelsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre während sechs Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten war der ganze Kolben gefüllt mit Benzoësäurekristallen. Mit diesem Versuch war also bewiesen, dass Benzaldehyd durch rein

chemische Wirkung des Bleisuperoxyds zu Benzoësäure oxydiert werden kann, und dass somit Benzoësäure, die aus Benzaldehyd an einer Bleisuperoxydanode erzeugt wird, nicht nur als elektrochemisches Oxydationsprodukt des Benzaldehyds angesprochen werden darf. Ich verwendete deshalb für alle weitern Versuche eine Anode aus Platin, bei welcher nur ausschliesslich die Wirkung des elektrochemisch erzeugten Sauerstoffs in Betracht kommen konnte.

$^1/_{10}$ Mol = 10,6 gr frisch destillierter Benzaldehyd und 50 cm^3 2-n. Schwefelsäure wurden in eine als Anodenraum dienende Tonzelle gebracht, die, um die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs auszuschliessen, vorher mit Kohlendioxyd gefüllt worden war. Die Anode war ein Platinspatel mit langem, flachem Stiel und rundlicher Schaufel. Die Tonzelle wurde mit einem paraffinierten Kork, welcher einen gasdichten Rührer und die Platinanode enthielt, gasdicht verschlossen. Als Kathode diente ein Bleizylinder; Kathodenflüssigkeit war ebenfalls 2-n. Schwefelsäure.

Stromstärke: 1 Ampère.
Stromdichte an der Anode: 0,1 Amp. pro cm^2.
Strommenge: 6,67 Ampèrestunden.

Der Elektrolyt war am Schluss der Elektrolyse rotbraun gefärbt. Er wurde alkalisch gemacht und der unangegriffene Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert, in seine Bisulfitverbindung übergeführt und als solche gewogen. Es waren 6,3 gr Benzaldehyd unverändert geblieben. Der alkalische Elektrolyt wurde wieder angesäuert und einer erneuten Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat reagierte stark sauer und gab mit Ferrichlorid keine Farbreaktion. Nachdem die übergehenden Wassertropfen nicht mehr sauer reagierten, wurde die Destillation unterbrochen. Das Destillat, das nunmehr ein grosses Volumen einnahm, wurde mit festem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und auf ein kleines Volumen eingedampft und hernach mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei fielen weisse flockige Kristalle aus, die abfiltriert und getrocknet wurden. Sie schmolzen scharf bei 121° und liessen sich unzersetzt sublimieren. Dem Filtrat wurde noch durch Äther eine kleine Menge der gleichen Substanz entzogen. Das Produkt war *Benzoësäure*, und zwar betrug die Ausbeute 1,3 gr.

Der Kolbeninhalt von der Wasserdampfdestillation war stark braun gefärbt. Er wurde mehrere Male mit Äther extrahiert und nachher der Äther abgedampft; es blieb eine ganz geringe Menge einer dunkelbraunen, schmierigen Masse zurück, die, auf Tonteller gestrichen, sich nicht aufhellte, sondern nur zu einem fast schwarzen Harz ver-

härtete. Ihre wässerige Lösung wurde durch einen Tropfen Ferrichlorid blauschwarz gefärbt.

Bei einem nächsten Versuch wurde die Aufarbeitungsmethode zugunsten der die braune Färbung verursachenden Substanzen etwas variiert. Ich machte nämlich die Beobachtung, dass der Elektrolyt durch die langen Wasserdampfdestillationen immer dunkler wurde und sich zuletzt humusartige Produkte ausschieden, die naturgemäss für die Identifizierung verloren gingen. Ich vermied deshalb bei der Aufarbeitung dieses Versuches die Wasserdampfdestillation, indem ich die Benzaldehydschicht von der Schwefelsäureschicht trennte. Die Schwefelsäureschicht wurde ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers blieb eine kleine Menge einer braunen sirupösen Masse zurück, die mit Ferrichlorid eine starke Phenolreaktion gab. Ich löste die braune Schmiere in wenig heissem Wasser. Beim Erkalten kristallisierte nur Benzoësäure aus, während die braunen Bestandteile in Lösung blieben. Die Mutterlauge, im Vakuumexsikkator verdunstet, gab wieder das dunkelbraune Harz, aber so wenig, dass daraus nichts mehr identifiziert werden konnte. Die Benzaldehydschicht wurde mit konz. Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wodurch der Benzaldehyd sich in Form seiner Bisulfitverbindung ausschied. Das ganze Gemisch wurde darauf mit Äther tüchtig extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine braune Masse zurück, die, aus heissem Wasser umkristallisiert, wiederum die bekannten Kristalle von Benzoësäure lieferte, während die Mutterlauge die braunen Substanzen zurückhielt. Sie trocknete zu einem Harz ein, das mit Ferrichlorid eine starke Phenolreaktion gab. Da die Ausbeuten an diesem Produkt immer nur sehr gering waren und jeder Anhaltspunkt für die Richtung, nach welcher gesucht werden musste, noch fehlte, war es mir vorläufig nicht möglich, noch irgend eine Substanz aus dem Harz zu isolieren.

Das Hauptprodukt bei der elektrochemischen Oxydation von Benzaldehyd ist also *Benzoësäure*. Diese entstand aber nie in 100prozentiger Ausbeute, sondern es bestand bei allen Elektrolysen zwischen der entstandenen Benzoësäure und dem unangegriffenen Benzaldehyd einerseits und dem angewendeten Benzaldehyd andererseits eine ziemlich grosse Differenz. Ich lasse hier die Ausbeuten von Benzaldehyd und Benzoësäure in verschiedenen Elektrolyten und bei verschiedenen Strommengen folgen. Es wurden jedesmal $^1/_{10}$ Mol = 10,6 gr Benzaldehyd in dem betreffenden Elektrolyten suspendiert.

Elektrolyt	Strom-Stärke in Amp.	Strommenge in Amp. Stunden	gr unveränd. C_6H_5CHO	gr C_6H_5COOH	Manko
80 cm³ n. H_2SO_4 . .	0,5	5h 20m	5,0	2	3,6
80 cm³ n. H_2SO_4 . .	0,5	3h 35m	5,5	1,5	3,6
50 cm³ 2 – n. H_2SO_4 .	1,0	6h 20m	7,5	1,6	1 5
50 cm³ n. CH_3COONa	0,5	3h 23m	4,5	1,1	5,0
50 cm³ 0,5 n. $HClO_4$	0,5	3h 20m	7,5	0,6	2,5
50 cm³ 0,5 n $HClO_4$	1,0	5h 45m	6,8	0,9	2,9

Die Tabelle zeigt, dass die entstandene Benzoësäure nie dem zerstörten Benzaldehyd entspricht. Dieses auffallende Verhalten kann nur dadurch erklärt werden, dass die Benzoësäure sofort weiter oxydiert wird, bis zu Kohlendioxyd und Wasser. Es konnte auch in der Tat bei der Elektrolyse von Benzaldehyd von Anfang an eine Kohlendioxydentwicklung nachgewiesen werden. Nach diesen Überlegungen schien es mir auch wahrscheinlich, dass die harzigen, nur in kleiner Menge entstandenen Produkte nicht primär aus Benzaldehyd entstanden, sondern dass dieselben Oxydationsprodukte der aus Benzaldehyd gebildeten Benzoësäure seien. Um dieselben eher fassen zu können, unterwarf ich Benzoësäure der elektrochemischen Oxydation.

Oxydation von Benzoësäure.

Die Erklärung, warum bei der Elektrolyse von Benzaldehyd nie zu 100% Benzoësäure entsteht, setzt die Möglichkeit einer weitern Oxydation von Benzoësäure bis zu Kohlendioxyd und Wasser voraus. Dass Benzoësäure tatsächlich durch den anodischen Sauerstoff angegriffen wird, bewiesen eine Serie kleiner Elektrolysierversuche zur quantitativen Bestimmung von Kohlendioxyd. Ein weites, mit seitlichem Gasableitungsrohr versehenes Reagenzglas diente als Elektrolysiergefäss. Es wurde mit einem paraffinierten Kork, welcher eine Platinanode, eine Kupferkathode und ein Saugrohr enthielt, oben gasdicht verschlossen. An das Gasableitungsrohr war eine Chlorcalciumröhre, ein Kohlensäureabsorptionsapparat und eine gewogene Chlorcalciumröhre angeschlossen, welche vor der Luftfeuchtigkeit durch ein drittes Chlorcalciumrohr geschützt waren. Das Elektrolysiergefäss wurde mit 50 cm³ Wasser, 3 cm³ 2-n. Schwefelsäure und 0,5 gr Benzoësäure beschickt. Um die Löslichkeit der Benzoësäure zu erhöhen, wurde die Temperatur während der Elektrolyse auf ca. 60° gehalten.

Nachstehende Tabelle gibt die Menge des entwickelten Kohlendioxyds bei verschiedener Stromdichte und bei verschiedenen Strommengen an.

	Amp. Stunden	gr CO_2	gr CO_2 pro Amp. Stunde
Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0,25 Amp. pro cm^2	0,549	0,0109	0,0198
	0,945	0,0226	0,0238
	1,324	0,0391	0,0295
	2,458	0,0649	0,0264
	3,792	0,0945	0,0249
Stromstärke 0,5 Amp. Stromdichte 0,125 Amp. pro cm^2	0,675	0,0122	0,0180
	1,351	0,0306	0,0226
	2,187	0,0623	0,0284
	2,711	0,0830	0,0306
	3,741	0,1144	0,0306
Stromstärke 0,25 Amp. Stromdichte 0,06 Amp. pro cm^2	0,658	0,0074	0,0112
	2,154	0,0524	0,0243
	2,593	0,0809	0,0312
	5,372	0,1405	0,0265

Durch diese Versuche ist also eindeutig bewiesen, dass Benzoësäure durch den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff angegriffen wird. Es handelte sich nun darum, die Zwischenprodukte zu fassen, um dadurch den Reaktionsverlauf der elektrochemischen Oxydation kennen zu lernen. Ich stellte Versuche von verschiedener Dauer und verschiedener Stromdichte an. Ich gebe hier die günstigsten Bedingungen für die Ausbeute an Elektrolysenprodukten.

Als Elektrolysiergefäss diente ein Glasstutzen von 1 l Inhalt. Als Kathode verwendete ich ein dünnes, der innern Gefässwand anliegendes Kupferblech mit angelötetem Ableitungsdraht; Anode war der schon bei der Benzaldehydelektrolyse gebrauchte Platinspatel. Als Elektrolysenflüssigkeit dienten 800 cm^3 $^1/_5$ normale Schwefelsäure, in welcher $^1/_{10}$ Mol = 12,5 gr Benzoësäure vom Smp. 121,5° zum Teil gelöst, zum Teil suspendiert waren. Um die Löslichkeit der Benzoësäure in Schwefelsäure zu steigern, wurde die Temperatur während des Prozesses auf 50°—60° gehalten. Ein starker Rührer sorgte für Konzentrationskonstanz.

Stromstärke: 8 Ampère.
Stromdichte: 0,6 Ampère pro cm^2 Anodenoberfläche.
Strommenge: 160 Ampèrestunden.

Der Elektrolyt färbte sich bald gelb und zuletzt dunkelbraun, wie bei der Benzaldehydelektrolyse. Nach Verlauf von 160 Ampèrestunden wurde der Elektrolyt abgekühlt, von unangegriffener Benzoësäure abfiltriert und zur Reduktion von eventuell gebildetem Chinon Schwefeldioxyd eingeleitet. Der Elektrolyt wurde ausgeäthert und der Ätherauszug mit Natriumsulfat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine braune, feste Masse zurück, welche mit einem Tropfen Ferrichlorid eine blaue Färbung gab. Ich fand nun, dass ein Teil des Rückstandes in Benzol unlöslich war, und zwar gab der in Benzol unlösliche Teil mit Ferrichloridlösung die intensiv blaue Farbreaktion. Der Ätherrückstand wurde fein pulverisiert und mehrere Male mit Benzol extrahiert. Es blieb ein brauner Rückstand, der auf einem Stück Tonteller getrocknet wurde; das Gewicht betrug 0,4 gr. Der Benzolauszug war gelblich gefärbt und enthielt zum weitaus grössten Teil unangegriffene Benzoësäure. Mit Eisenchlorid entsteht keine Blaufärbung, sondern eine schwach grüne. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand sorgfältig mit Natronlauge neutralisiert. Die nun schwarzbraune Lösung wurde ausgeäthert und der Äther verdampft. Es blieb ein dunkler Rückstand, der mit konz. Ferrichloridlösung erhitzt, starken Chinongeruch gab und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduzierte. Mit einem Tropfen Ferrichlorid entstand eine intensiv smaragdgrüne Färbung. Ich schloss aus diesen Reaktionen auf ein Gemisch von Hydrochinon und Brenzcatechin. Zur Trennung versetzte ich die Lösung desselben in Wasser mit neutralem Bleiacetat. Es entstand ein schmutzig grauer Niederschlag, der abfiltriert, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefelbleis destillierte ich das Wasser und die entstandene Essigsäure im Vakuum ab und erhielt einen ganz geringen sirupösen Rückstand, dessen wässerige Lösung mit einem Tropfen Ferrichlorid intensiv smaragdgrün wurde und bei Zusatz eines Tropfens Natriumcarbonat in ein schönes Violett umschlug. Wegen der geringen Ausbeute, auch aus mehreren Versuchen zusammen, gelang es mir nie, den Körper umzukristallisieren und seinen Schmelzpunkt zu bestimmen, doch geht aus seinen Eigenschaften und der typischen Farbreaktion deutlich hervor, dass derselbe nur *Brenzcatechin* sein kann. Das Filtrat des Bleiacetatniederschlages gab nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und nach Verdampfen des Wassers

und der Essigsäure im Vakuum einen weissen Rückstand, der, zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert, schöne weisse Blättchen vom Smp. 169° lieferte. Diese geben mit Ferrichlorid gekocht starken Chinongeruch und reduzieren Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Diese Eigenschaften charakterisieren den Körper als *Hydrochinon*. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Hydrochinon bestätigte die Vermutung; das Gemisch schmolz genau bei 169°. Die Ausbeute ist so gering, dass die Benzolrückstände von zwölf Elektrolysen nicht genug Substanz ergaben für eine Elementaranalyse. Man muss allerdings bedenken, dass bei der geringen Löslichkeit von Hydrochinon in Benzol ein Teil desselben noch in dem in Benzol unlöslichen Rückstand steckt. Seine Isolierung soll weiter unten behandelt werden.

Die Untersuchung des in Benzol unlöslichen braunen Rückstandes wurde folgendermassen durchgeführt: Es zeigte sich, dass derselbe in Wasser ziemlich leicht löslich war und dass die wässerige Lösung mit neutralem Bleiacetat einen schmutzig graubraunen Niederschlag gab; bei nachherigem Zusatz von basischem Bleiacetat fiel noch ein grösserer hellerer Niederschlag aus. Aus dieser Beobachtung folgt, dass mindestens zwei verschiedene Körper vorliegen und ich basierte deshalb meine Trennungsmethode auf das Verhalten dieser Körper gegenüber neutralem und basischem Bleiacetat. Die schwarzbraune, wässerige Lösung des im Benzol unlöslichen Teils wurde zuerst mit neutralem Bleiacetat versetzt und der dadurch entstandene schmutzigbraune Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat zeigte jetzt nicht mehr die dunkle Färbung, sondern war schwach gelb gefärbt. Es wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum bei ca. 40° zur Trockne verdampft. Es blieb ein kristallinischer, hellgelber Rückstand zurück, der aber unter dem Mikroskop als ein Gemenge zweier Körper erschien. Er wurde wieder in Wasser gelöst und mit basischem Bleiacetat versetzt; es fiel ein dicker, fast weisser Niederschlag aus, dessen Menge im Verhältnis zum ersten, mit neutralem Bleiacetat erzeugten Niederschlag ungleich viel grösser war. Er wurde abfiltriert und durch Verreiben in Wasser fein suspendiert. In diese Suspension wurde solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sämtlicher Niederschlag zersetzt war. Die vom Bleisulfid abfiltrierte gelbliche Lösung wurde wieder im Vakuum eingedampft und der Rückstand zur Entfernung von Spuren von Benzoësäure nochmals mit Benzol behandelt. Er wurde mehrere Male aus heissem Wasser umkristallisiert, bis sein Schmelzpunkt konstant blieb, was bei 199° eintraf. Der Körper bildet büschelförmig gruppierte Nadeln und seine wässerige Lösung

wird durch einen Tropfen Ferrichlorid tiefblau gefärbt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich; die kleinsten Spuren des Körpers geben intensive Blaufärbung. Mit konzentrierter Ferrichloridlösung erhitzt entwickelt er Chinon, das an seinem eigenartigen Geruch leicht erkannt wird.

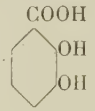
Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,1948 gr Substanz ergaben 0,3908 gr CO_2
0,0731 gr H_2O

daraus C = 54,71 %
H = 4,19 %

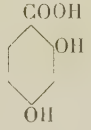
Diese Werte stimmen für eine Dioxybenzoësäure, deren theoretischer Gehalt an Kohlenstoff 54,53 % und an Wasserstoff 3,92 % beträgt.

Es sind aber fünf isomere Dioxybenzoësäuren bekannt.

1. 

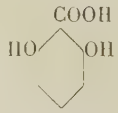
Brenzcatechin-o-carbonsäure. Smp. 204°

gibt mit $FeCl_3$ blaue Färbung, wird aber durch neutrales Bleiacetat gefällt.

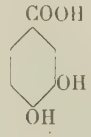
2. 

β-Resorcylsäure. Smp. 204—206°

gibt mit Ferrichlorid keine Färbung.

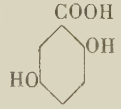
3. 

α-Resorcylsäure. Smp. 147°—167°.

4. 

Protocatechusäure. Smp. 196°

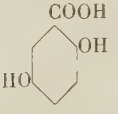
wird mit Ferrichlorid blaugrün; wird durch neutrales Bleiacetat gefällt.

5. 

Hydrochinoncarbonsäure. Smp. 197°

unlöslich in Benzol, leicht löslich in Wasser, gibt mit Ferrichlorid intensive Blaufärbung. Mit Ferrichlorid erwärmt, entsteht Kohlendioxyd und Chinon; neutrales Bleiacetat fällt nicht.

Aus diesen kurzen Angaben der fünf verschiedenen Dioxybenzoësäuren folgt, dass der gefundene analysierte Körper nur *Hydrochinoncarbonsäure* sein kann. Brenzcatechin-o-carbonsäure und Protocatechusäure fallen ausser Betracht, da dieselben als Brenzcatechinabkömmlinge mit neutralem Bleiacetat einen Niederschlag geben, während sich mein Elektrolysenprodukt mit diesem Reagens nicht fällen lässt. Von den beiden Resorcylsäuren fällt die α-Säure wegen ihres niedern Schmelzpunktes ebenfalls weg; die β-Säure gibt mit Ferrichlorid keine Blaufärbung. Beide Resorcylsäuren geben bei der trockenen Destillation Kohlendioxyd und Resorcin, Protocatechusäure und Brenzcatechin-o-carbonsäure, Kohlendioxyd und Brenzcatechin, während Hydrochinoncarbonsäure, Kohlendioxyd und Hydrochinon liefert. Ich prüfte den erhaltenen Körper auch in dieser Richtung, indem ich ihn in einem senkrecht gestellten, 50 cm langen, unten zugeschmolzenen Rohr von 1 cm Durchmesser in einem Ölbad während einer Stunde auf 210° erhitzte. Ich erhielt im obern kalten Teil der Röhre ein schönes, weisses, kristallinisches Sublimat, das keine Spur von Resorcin oder Brenzcatechin enthielt, sondern reines Hydrochinon vom Smp. 169° war. Aus allen diesen Betrachtungen geht eindeutig hervor, dass die bei der Elektrolyse von Benzoësäure erhaltene Säure *Hydrochinoncarbonsäure*



ist.

Ich suchte nun noch nach einem charakteristischen Derivat, um auch auf diese Weise die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu beweisen. Hydrochinoncarbonsäure macht bei der Methylierung eine Ausnahme gegenüber den andern vier Dioxybenzoësäuren. Während diese sich in alkalischer Lösung durch Methyljodid sehr

leicht an beiden Hydroxylgruppen methylieren lassen, tritt bei der Hydrochinoncarbonsäure auch bei grossem Überschuss von Jodmethyl nur *ein* Methylrest in das Molekül ein, und zwar tritt er in die Hydroxylgruppe, welche in Meta-Stellung zur Carboxylgruppe steht, während die andere intakt bleibt. Man erhält so die Hydrochinonmonomethyläthersäure. Ich folgte dabei den Angaben von *Kostanecki* und *Tambor*.[1])

1 Mol. Hydrochinoncarbonsäure wurde mit 2 Mol. Kaliumhydroxyd und mehr als 2 Mol. Methyljodid in wässeriger Lösung einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die anfangs zugegebene Menge Kaliumhydroxyd reicht nicht, sondern man muss immer wieder neues zufügen, sobald die alkalische Reaktion verschwunden ist, denn es ist für das gute Gelingen der Methylierung erforderlich, dass das Reaktionsgemisch bis zum Schluss alkalisch bleibt. Das Ende der Reaktion erkennt man, wenn bei Zusatz von Kaliumhydroxyd zur wieder sauer gewordenen Lösung dieselbe nicht mehr dunkler wird, denn nur dann ist man sicher, dass keine unveränderte Dioxybenzoësäure mehr vorhanden ist. Der Kolbeninhalt wurde hernach eingedampft, mit 2-n. Natronlauge aufgenommen und filtriert; aus dem Filtrat fällte ich die Methyläthersäure mit konz. Salzsäure und kristallisierte sie zur Entfernung der viel leichter löslichen Hydrochinoncarbonsäure aus heissem Wasser um. Sie wurde nochmals aus Benzol und hernach nochmals aus Wasser umkristallisiert und zeigte dann den Smp. 142°. Sie bildet schöne weisse, seidenglänzende filzige Nädelchen, deren wässerige Lösung durch einen Tropfen Ferrichlorid hellblau gefärbt wird.

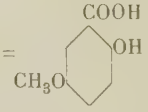
Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,1959 gr Substanz gaben 0,4100 gr CO_2
und 0,0817 gr H_2O.

Daraus ergibt sich C = 57,21 %
H = 4,67 %

Diese Werte entsprechen der Formel

$C_8H_8O_4$ =

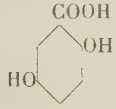


Hydrochinonmonomethylaethercarbonsäure

berechnet C = 57,12 %
H = 4,79 %

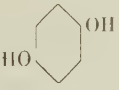
[1]) M *16*, 920.

Die Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4$ würde 59,31% C und 5,53% H verlangen. Es ist aber trotz Anwendung der bedeutend mehr als doppelten Menge Jodmethyl nur eine Hydroxylgruppe methyliert worden. Das beweist, dass die bei der elektrochemischen Oxydation von Benzoësäure entstandene Dioxybenzoësäure nur *Hydrochinoncarbonsäure*



sein kann.

Das Filtrat des durch basisches Bleiacetat erhaltenen Niederschlages wurde im Vakuum eingedampft. Es blieb ein geringer weisser kristalliner Rückstand, der aber, durch das Mikroskop betrachtet, nicht einheitlich schien. Mit Ferrichlorid gab er noch eine starke Blaufärbung. Diese Blaufärbung rührte noch von nicht gefällter Hydrochinoncarbonsäure her. Es ist nämlich nicht gut möglich, dieselbe quantitativ als Bleiverbindung zu fällen, weil der durch basisches Bleiacetat erhaltene Niederschlag sich in einem geringen Überschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Deshalb kann es nicht vermieden werden, dass etwas Hydrochinoncarbonsäure in das Filtrat kommt. Es gelang mir erst durch Lösen und wiederholtes Ausfällen und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, das Filtrat frei von Hydrochinoncarbonsäure zu erhalten. Der Rückstand war dann einheitlicher Natur. Er wurde aus Wasser umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 169°. Mit Ferrichlorid entsteht keine Färbung; kocht man den Körper jedoch mit dem Reagens, so tritt ein starker Chinongeruch auf. Diese Reaktion, der Schmelzpunkt und die Eigenschaft, sowohl mit neutralem als auch mit basischem Bleiacetat keinen Niederschlag zu bilden, charakterisieren den Körper eindeutig als *Hydrochinon*



Es bleibt nun noch der durch Fällen mit neutralem Bleiacetat erhaltene Niederschlag zu untersuchen. Derselbe wurde fein zerrieben, in Wasser suspendiert und längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es wurde vom abgeschiedenen Bleisulfid abfiltriert und das dunkelbraun gefärbte Filtrat im Vakuum bis auf ein kleines Volumen eingedampft, und dann durch Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Natriumhydroxydstücken das Wasser und die Essigsäure vollständig

vertrieben. Trotzdem erhielt ich keinen festen Rückstand, sondern nur eine sirupöse braune Masse, die im Vergleich zum Hauptprodukt von verschwindend kleiner Menge war. Die Rückstände von vielen Elektrolysen wurden gesammelt und nochmals dem Bleiverfahren unterworfen, aber es blieb immer nur ein dunkelbraunes, schmieriges Harz zurück, aus welchem nichts zu isolieren war. Da es sich offenbar um einen sehr unbeständigen, leicht weiter oxydierbaren Körper handelt, versuchte ich durch Anwendung einer geringern Stromdichte die Ausbeute an dieser Substanz zu verbessern, von der Annahme ausgehend, dass bei der von mir angewandten hohen Stromdichte von 0,6 Ampère pro cm^2 dieser leicht oxydierbare Körper sofort weiter oxydiert wird, bei einer niedern Stromdichte vielleicht erhalten bleibt. Ich benützte deshalb als Anode ein Platinnetz von 50 cm^2 Oberfläche und regulierte die Stromstärke so, dass an der Anode nur eine Dichte von 0,06 Ampère pro cm^2 herrschte. Der Elektrolyt wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Benzol extrahiert; es blieb nur ein ganz kleiner, im Benzol unlöslicher Rückstand zurück und dieser war nicht fest wie bei den Versuchen mit hoher Stromdichte, sondern ein schwarzes Harz, aus welchem gar nichts zu isolieren war. Das durch neutrales Bleiacetat fällbare Elektrolysenprodukt der Benzoësäure konnte also hier noch nicht identifiziert werden. Wie es sich später herausstellte, ist dasselbe ein Oxydationsprodukt der entstandenen Hydrochinoncarbonsäure. Seine Identifizierung wird bei der Elektrolyse dieser Säure behandelt werden.

Ich lasse hier noch einige Zahlen über die Ausbeuteverhältnisse bei verschiedener Stromdichte folgen.

Ampère pro cm^2	0,06	0,2	0,6	1,8
Abfiltr. unangegriffene C_6H_5COOH	52 gr	47 gr	41 gr	41 gr
Aetherrückstand	17,5 gr	23,0 gr	28,0 gr	27,0 gr
In Benzol unlösl.	1,7 gr	3,7 gr	5,0 gr	4,5 gr
Hydrochinoncarbonsäure . . .	—	1,32 gr	1,91 gr	1,87 gr
Hydrochinon	—	0,13 gr	0,15 gr	0,10 gr
Brenzcatechin	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Harz	1,7 gr	0,10 gr	0,12 gr	0,10 gr
Zerstörte org. Substanz	5,5 gr	5,0 gr	6,0 gr	7,0 gr

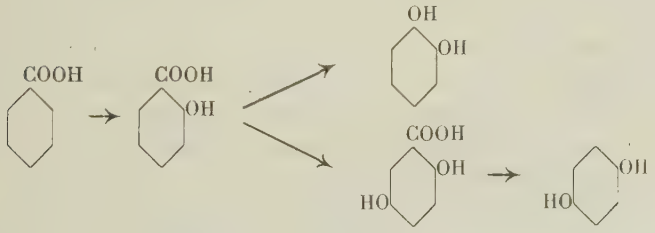
Als Anode diente Platin, als Kathode Kupfer. Die untenstehenden Zahlen beziehen sich auf die Gesamtausbeuten von sechs Versuchen à 12,5 gr = 75 gr Benzoësäure, in je 800 cm^3 1/5 normaler Schwefelsäure suspendiert.

Strommenge pro 12,5 gr Benzoësäure gleich 160 Ampèrestunden.

Das Hauptprodukt bei der elektrolytischen Oxydation von Benzoësäure ist also *Hydrochinoncarbonsäure*, daneben konnte noch *Hydrochinon* in Substanz isoliert werden, während *Brenzcatechin* nur durch seine charakteristische Eisenchloridreaktion nachgewiesen werden konnte.

Es handelt sich nun darum, die Bildungsweise der gefundenen Oxydationsprodukte zu erklären. Es ist anzunehmen, dass bei der elektrochemischen Oxydation die Benzoësäure nicht direkt in eine *Dioxy*benzoësäure übergeführt wird, sondern dass zuerst intermediär eine *Mono*oxybenzoësäure entsteht, die dann sofort durch weitere Oxydation in eine Dioxybenzoësäure übergeht. Nach dem D. R. P. 81298 von *Schering*[1]) kann Hydrochinoncarbonsäure dargestellt werden durch Oxydation von Salicylsäure mit Kaliumpersulfat; dabei entsteht gleichzeitig Brenzcatechin, indem die Carboxylgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Da die Oxydation mit Kaliumpersulfat oft parallel verläuft, wie die elektrochemische Oxydation, kann man die beim Schering'schen Patent vor sich gehende Reaktion auf die Elektrolyse von Benzoësäure übertragen. Das Hydrochinon könnte man sich durch Kohlendioxydabspaltung aus Hydrochinoncarbonsäure entstanden denken. Diese Reaktion verliefe parallel der trockenen Destillation von Hydrochinoncarbonsäure und wäre durch die an der Anode herrschende hohe Temperatur bedingt. Man käme also zu der folgenden

Hypothese über den Oxydationsverlauf:



[1]) Frdl. *IV*, 121.

Wenn diese Annahme richtig ist, muss Salicylsäure bei der elektrochemischen Oxydation die gleichen Produkte wie Benzoësäure liefern. Um dies zu untersuchen, unterwarf ich Salicylsäure der elektrochemischen Oxydation, und zwar unter den gleichen Bedingungen wie Benzoësäure.

Oxydation von Salicylsäure.

13,8 gr = $^1/_{10}$ Mol Salicylsäure wurden in 800 cm^3 $^1/_5$ norm. Schwefelsäure suspendiert bezw. gelöst. Als Anode diente ein Platinspatel, als Kathode ein der innern Gefässwand anliegendes Kupferblech. Während der Elektrolyse wurde mit einem durch einen Drehstrommotor getriebenen Rührer kräftig gerührt. Temperatur ca. 60°.

Stromstärke: 8 Ampère.
Stromdichte: 0,6 Amp. pro cm^2.
Strommenge: 48 Ampèrestunden.

Der Elektrolyt wird sehr rasch braun und ist am Schluss der Elektrolyse viel dunkler als derjenige von Benzoësäure. Nach Ablauf von 48 Ampèrestunden wurde der Elektrolyt abgekühlt, von unangegriffener Salicylsäure abfiltriert und bis zur Erschöpfung mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein brauner Rückstand. Dieser wurde mit ganz wenig kaltem Wasser geschüttelt. Die braune Farbe ging in die Lösung und der noch ungelöste Teil war fast weiss. Er wurde abfiltriert und getrocknet. Er löste sich beim Erwärmen in Wasser, und diese Lösung wurde durch einen Tropfen Ferrichlorid intensiv violett gefärbt (Reaktion der Salicylsäure). Dass es sich jedoch nicht nur um Salicylsäure handelte, zeigte der Schmelzpunkt, der bei 178° lag, während Salicylsäure bekanntlich zwischen 155° und 156° schmilzt. Der Rückstand bestand offenbar aus einem Gemisch von Salicylsäure und einem hochschmelzenden Körper. Ich versuchte zunächst, durch Umkristallisieren die Mischung zu trennen. Es kristallisierte aber immer wieder ein Gemisch von feinen, verwachsenen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt einmal bei 181°, ein anderes Mal bei 175° lag. Ich schenkte nun den Mutterlaugen meine Aufmerksamkeit, denn ich beobachtete, dass die Farbreaktion derselben mit Ferrichlorid mehr gegen Blau verschoben war. Die Mutterlaugen wurden eingeengt und im Vakuumexsikkator verdunstet, dann wieder mit wenig Wasser aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. Beim Verdunsten kristallisierten gelbbraune Nädelchen aus vom Smp. 191°, die mit Ferrichlorid eine reine tiefblaue Färbung gaben, die ganz an die Reaktion der Hydrochinoncarbonsäure er-

innerte. Diese Art der Trennung ist nicht rationell, da hierdurch sehr viel des Oxydationsproduktes verloren geht. Auch ein Versuch, die Salicylsäure mit Chloroform aus dem Gemisch herauszulösen, führte nicht zum Ziel. Es musste deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden. Ich versuchte die beiden Säuren zu verestern, da anzunehmen war, dass die beiden Ester dann durch fraktionierte Vakuumdestillation leichter zu trennen wären.

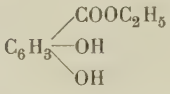
Zu diesem Zwecke wurde das in Äther lösliche, stark braun gefärbte Elektrolysenprodukt fein pulverisiert und mit wenig kaltem Wasser geschüttelt, die dunkelfärbenden Substanzen gingen dadurch in Lösung, und nach dem Absaugen war das Ungelöste nur noch schwach gefärbt. Es wurde im Vakuumexsikkator getrocknet, dann in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst, mit ca. 3 cm^3 konz. Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 24 Stunden lang gekocht. Darauf wurde der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert und der Kolbeninhalt auf Eis gegossen. Es schied sich sofort ein schwarzbraunes, schweres Öl ab. Das Gemisch wurde zur Neutralisation der Schwefelsäure mit konz. Sodalösung geschüttelt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, und nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein dunkelbraunes Öl zurück. Dieses wurde nun bei 10 mm Druck der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 115° ging ein farbloses, angenehm fruchtartig riechendes Destillat über, das auch in der Vorlage flüssig blieb; es war dies der Salicylsäureäthylester. Aber bald schnellte das Thermometer empor auf 155° und von da an destillierte ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das schon im Ableitungsrohr zu einer fast weissen Kristallmasse erstarrte (Smp. 67° bis 69°). Die Kristallmasse wurde aus heissem Benzol umkristallisiert und es bildeten sich schöne, kurze, prismatische Nadeln vom Smp. 75°. Diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, aus Wasser von 50°—60° kristallisieren aber beim Erkalten prächtige, bis zu 4 cm lange, weisse glänzende Nadeln aus vom Smp. 75°. Dieser Körper zeigt die gleichen Eigenschaften wie der von *Goldberg*[1]) durch Kochen von Hydrochinoncarbonsäure mit Äthylakohol zuerst dargestellte und beschriebene *Hydrochinoncarbonsäureäthylester*. Eine Elementaranalyse des Körpers vom Smp. 75° bestätigte die Identität vollkommen.

0,1972 gr Substanz gaben 9,4280 gr CO_2
und 9,0967 gr H_2O

daraus	C = 59,19 %	berechnet	C = 59,31 %
	H = 5,49 %		H = 5,53 %

[1]) J. pr. [2] *19*, 371.

Diese Werte entsprechen also der Formel



sagen aber noch nichts über die Stellung der Hydroxylgruppen. Ist es nun wirklich der Äthylester der Hydrochinoncarbonsäure, so muss sich dieselbe durch Verseifung daraus darstellen lassen, und diese muss ihrerseits identisch sein mit der bei der elektrochemischen Oxydation von Benzoësäure entstandenen Dioxybenzoësäure.

Um zu ermitteln, welche Art der Verseifung, die in alkalischer oder die in saurer Lösung, die vorteilhaftere sei, waren zwei kleine Vorversuche nötig. Mit verdünnter Natronlauge geht die Verseifung sehr rasch vor sich, aber die vereinigte Wirkung des Alkalis und des Luftsauerstoffs auf die beiden Hydroxylgruppen macht sich sehr unangenehm bemerkbar. Die Lösung färbt sich nämlich sehr rasch dunkel, und selbst nach dem Ansäuern mit Salzsäure ist die ausgeätherte Säure stark braun gefärbt. Der zweite Versuch, bei welchem ich statt Natronlauge doppeltnormale Schwefelsäure verwendete, verlief günstiger, indem sich das Rektionsgemisch nur schwach gelb färbte. Diese Art der Verseifung braucht aber ungleich viel mehr Zeit. Ich wählte zur Verseifung des Esters die letztere Methode, da sie gestattet, die Säure sofort rein zu erhalten.

10 gr Ester wurden mit 150 cm^3 doppelt-normaler Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Der Ester löst sich nicht in der Schwefelsäure, sondern schmilzt, lange bevor dieselbe siedet, zu einem schwach gelb gefärbten Öl. Nach ca. 9 Stunden war das Öl verschwunden; ich liess aber noch 3 Stunden kochen, um sicher zu sein, dass aller Ester in die Säure verwandelt worden war. Der entstandene Alkohol wurde abdestilliert und beim Erkalten kristallisierte die Säure in schwach rötlich gefärbten, büschelförmigen Nadeln aus; ganz vereinzelt sah man darunter noch einige grössere Esternadeln. Die Kristalle wurde abgesaugt, getrocknet, pulverisiert und zur Entfernung der Esterkristalle mit heissem Benzol extrahiert. Die Säure wurde zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert, wobei sie sich in weissen igelförmigen Kristallbüscheln vom Smp. 199° abschied. Ihre wässerige Lösung gab mit einem Tropfen Ferrichloridlösung eine prächtige tiefblaue Farbreaktion. Mit konz. Ferrichlorid erhitzt bildete sich Chinon. Alle diese Eigenschaften stimmen überein mit denjenigen der durch Elektrolyse von Benzoësäure entstandenen Hydrochinoncarbonsäure.

Die Elementaranalyse lieferte auch hier den Beweis für eine Dioxybenzoësäure.

0,1834 gr Substanz gaben 0,3667 gr CO_2
und 0,0659 gr H_2O

daraus C = 54,41 % berechnet C = 54,53 %
H = 4,02 % H = 3,92 %

Um die entstandene Dioxybenzoësäure ganz eindeutig zu bestimmen, schien es mir notwendig, ebenfalls ihr Methylierungsprodukt darzustellen.

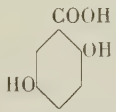
Zu diesem Zweck wurden wiederum 1 Mol. der Säure mit 2 Mol. Kaliumhydroxyd und mehr als 2 Mol. Methyljodid während acht Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Auch hier musste von Zeit zu Zeit frisches Alkali zugegeben werden. Nach acht Stunden wurde der Kolbeninhalt eingedampft, mit Natronlauge aufgenommen und mit konz. Salzsäure gefällt. Es entstanden gelbliche Nadeln vom Smp. 142°, welche aus Benzol umkristallisiert den Smp. 143° zeigten. Nochmals aus heissem Wasser umkristallisiert bildete die Säure kleine weisse, seidenglänzende Nadeln, welche glatt bei 143° schmolzen und deren wässerige Lösung durch einen Tropfen Ferrichlorid hellblau gefärbt wurde.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,2058 gr Substanz gaben 0,4304 gr CO_2
und 0,0864 gr H_2O

daraus C = 57,04 % berechnet 57,12 %
H = 4,70 % 4,79 %

Aus diesen Werten geht hervor, dass das Methylierungsprodukt identisch ist mit demjenigen der Hydrochinoncarbonsäure, welche bei der Elektrolyse von Benzoësäure enstanden ist; es ist *Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure*. Daraus folgt, dass bei der elektrochemischen Oxydation von Salicylsäure als Hauptprodukt das gleiche entsteht, wie bei der elektrochemischen Oxydation von Benzoësäure, nämlich *Hydrochinoncarbonsäure*



Man darf also annehmen, dass bei der elektrochemischen Oxydation von Benzoësäure nicht sofort zwei Hydroxylgruppen in den Kern eintreten, sondern dass als Zwischenprodukt eine Monooxybenzoësäure,

und zwar Salicylsäure entsteht, die aber sofort weiter oxydiert wird zu Hydrochinoncarbonsäure. Es gelang mir deshalb nicht, bei der Benzoësäureelektrolyse die Salicylsäure nachzuweisen, trotzdem sich dieselbe intermediär gebildet haben muss. Bei der Elektrolyse von Salicylsäure entsteht aber nicht nur Hydrochinoncarbonsäure, sondern wenigstens noch *ein* Nebenprodukt, und zwar muss dieser Körper im kalten, wässerigen Auszug stecken und die dunkle Farbe bedingen. Dass dieser wässerige Auszug noch etwas anderes als nur wenig Salicylsäure und Hydrochinoncarbonsäure enthielt, ging schon aus einem kleinen Versuch mit neutralem Bleiacetat hervor. Dieses Reagens erzeugte nämlich in einer verdünnten Lösung des wässerigen Auszugs einen voluminösen braungrünen Niederschlag, während Salicylsäure und Hydrochinoncarbonsäure durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt werden. Das liess entweder auf Brenzcatechin direkt oder auf einen Abkömmling desselben schliessen. Der wässerige Auszug wurde deshalb mit neutralem Bleiacetat gefällt. Das Filtrat war jetzt nur noch schwach gelb gefärbt. Der braungrüne Niederschlag wurde sorgfältig zerrieben, in Wasser suspendiert und in die Suspension während längerer Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, um den Bleiniederschlag zu zersetzen. Die Zersetzung ging aber nicht leicht vonstatten und diejenigen Teilchen, die nicht gehörig zerkleinert waren, wurden im Innern nicht angegriffen. Nur durch wiederholtes Zerreiben und stundenlanges Einleiten von Schwefelwasserstoff konnte eine Zersetzung bewirkt werden. Das dunkelbraun gefärbte Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und im Vakuumexsikkator der Verdunstung überlassen. Es blieb ein fast schwarzes Harz zurück, das sich nicht kristallisieren liess; es war in Wasser und Alkohol leicht löslich und gab mit einem Tropfen Ferrichlorid eine blauschwarze Färbung. Die erste Aufgabe war, dieses Harz auf Brenzcatechin zu untersuchen. Zu diesem Zwecke versetzte ich eine Probe des Harzes mit heissem Benzol, in welchem Brenzcatechin bekanntlich sehr leicht löslich ist. Das Benzol färbte sich wohl ganz schwach gelb, aber nach dem freiwilligen Verdunsten des Benzols blieb kein Rückstand zurück. Damit ist bewiesen, dass bei der Elektrolyse von Salicylsäure kein Brenzcatechin entsteht. Das Harz zeigte die gleichen Eigenschaften wie dasjenige, welches bei der elektrochemischen Oxydation von Benzoësäure erhalten worden war und ist kein direktes Oxydationsprodukt der Salicylsäure, sondern entsteht durch weitere Oxydation der Hydrochinoncarbonsäure. Die Aufarbeitung und Identifizierung dieser Substanz soll weiter unten bei der Oxydation von Hydrochinoncarbonsäure behandelt werden.

Es bleibt jetzt nur noch das Filtrat des mit neutralem Bleiacetat gefällten Niederschlages zu untersuchen. Dieses wurde im Vakuum eingedampft, wobei sich die schwer lösliche Salicylsäure und ein Teil der Hydrochinoncarbonsäure ausschied. Im Rückstand sollte auf Hydrochinon geprüft werden. Er wurde in Wasser gelöst und mit basischem Bleiacetat die unveränderte Salicylsäure und die Hydrochinoncarbonsäure gefällt. Das Filtrat wurde darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfid abfiltriert und im Vakuumexsikkator verdunstet. Es blieb aber nichts zurück, woraus folgt, dass bei der elektroliyischen Oxydation von Salicylsäure *kein* Hydrochinon entsteht.

Die Hypothese über die Bildungsweise der elektrochemischen Oxydationsprodukte von Benzoësäure hat sich also nur in bezug auf das Verbindungsglied zwischen Benzoësäure und Hydrochinoncarbonsäure bewahrheitet, während die Bildung von Brenzcatechin und Hydrochinon auf andere Art erklärt werden muss. Es mussten deshalb noch Versuche in anderer Richtung unternommen werden.

Oxydation von Para-oxybenzoësäure.

$^1/_{20}$ Mol = 6,5 gr p-Oxybenzoësäure vom Smp. 210° wurden in 500 cm^3 $^1/_5$ normaler Schwefelsäure gelöst bezw. suspendiert. Als Elektrolysiergefäss benützte ich einen Glasstutzen, dessen innere Wand durch ein Kupferblech, das als Kathode diente, ausgekleidet war. Als Anode diente der Stiel eines Platinspatels.

Stromstärke: 8 Ampère.
Stromdichte an der Anode: 0,6 Amp. pro cm^2.
Strommenge: 48 Ampèrestunden.

Um die Löslichkeit der p-Oxybenzoësäure zu steigern, wurde der Elektrolyt auf einer Temperatur von ca. 60° gehalten. Während der ganzen Dauer der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit durch ein Rührwerk in steter Bewegung gehalten. Der Elektrolyt färbte sich nicht so dunkel wie bei der Elektrolyse von Salicylsäure. Es machte sich bald ein starker Chinongeruch bemerbar, der bis zum Schluss der Elektrolyse noch zunahm. Nach 48 Ampèrestunden wurde die Elektrolyse unterbrochen, abgekühlt, von der unangegriffenen p-Oxybenzoësäure abfiltriert und der Elektrolyt mit Schwefeldioxyd behandelt, um das entstandene Chinon zu Hydrochinon zu reduzieren. Dann wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Es blieben 4 gr einer braunen Masse zurück. Eine Probe davon in Wasser gelöst, gab mit einem Tropfen Ferrichlorid eine intensiv blaugrüne Färbung

und neutrales Bleiacetat fällte einen grauen Niederschlag. Diese beiden Reaktionen zeigten schon, dass sich neben dem durch Geruch wahrgenommenen Chinon noch etwas anderes gebildet hat, denn p-Oxybenzoësäure gibt mit Ferrichlorid eine gelbe Farbreaktion und mit neutralem Bleiacetat bildet sie keinen Niederschlag. Zur Trennung wurde der braune Rückstand in Wasser gelöst und mit neutralem Bleiacetat versetzt. Der graue Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zersetzt — hier muss schnell gearbeitet werden, denn der Niederschlag färbt sich an der Luft rasch dunkel —; darauf wurde vom ausgeschiedenen Bleisulfid abfiltriert und das gelblich gefärbte Filtrat im Vakuum eingedampft. Es blieb ein schwach gelb gefärbter kristalliner Rückstand, der aus heissem Wasser umkristallisiert schöne weisse Nadeln vom Smp. 196° bildete. Ihre wässerige Lösung färbte sich mit einem Tropfen Ferrichlorid intensiv blaugrün; die Natriumverbindung mit Ferrosulfat versetzt färbt sich intensiv violett. Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. Alle diese Eigenschaften liessen auf *Protocatechusäure* schliessen. Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff, die ich bei der Elementaranalyse erhielt, stimmten in der Tat für eine Dioxybenzoësäure, die 1 Mol. Kristallwasser enthält.

0,1863 gr Substanz gaben	0,3327 gr CO_2
und	0,0765 gr H_2O
daraus ergibt sich	C = 48,71 %
	H = 4,60 %
berechnet für $C_7H_6O_4 + 1\,H_2O$	C = 48,83 %
	H = 4,68 %

Protocatechusäure kristallisiert nach *Hlasiwetz* und *Barth*[1]) mit einem Molekül Kristallwasser.

Um die Konstitution dieser Dioxybenzoësäure ganz sicher beweisen zu können, sollte auch hier die entsprechende Methyläthersäure dargestellt werden.

Koelle[2]) erhitzte 1 gr Protocatechusäure mit 4 gr Jodmethyl, 1 gr Wasser und Methylalkohol als Lösungsmittel während 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140°. Aber die Ausbeute war sehr schlecht; aus 10 gr Protocatechusäure erhielt er nur 3 gr Dimethyläther- oder Veratrumsäure. Ich versuchte nun die Methylierung

[1]) A. *130*. 348 (1864).
[2]) A. *159*, 241 (1871).

analog derjenigen von Hydrochinoncarbonsäure durchzuführen. Die Reaktion ging sehr gut und die Ausbeute betrug ca. 60 %. Nur braucht diese Methode ein ungleich viel längeres Erhitzen als diejenige von *Koelle*.

1 Mol. Protocatechusäure aus p-Oxybenzoësäure wurde mit 2 Mol. Kaliumhydroxyd und mehr als 2 Mol. Jodmethyl während 24 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Auch hier ist Grundbedingung für das gute Gelingen der Reaktion, dass das Gemisch immer alkalisch ist. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde der Kolbeninhalt auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Natronlauge aufgenommen. Durch Zusatz von konz. Salzsäure wurde die organische Säure als ockergelbes Pulver vom Sm. 172° gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus viel heissem Wasser schmolz der Körper bei 178°, war aber immer noch gelb gefärbt. Er wurde mit Tierkohle gekocht und nochmals umkristallisiert. Er bildete jetzt feine Nädelchen vom Smp. 179°. Mit Ferrichlorid gab er keine Farbreaktion.

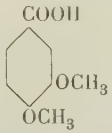
Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,1876 gr Substanz gaben 0,4087 gr CO_2
und 0,0925 gr H_2O

daraus C = 59,42 %
H = 5,52 %

berechnet für $C_6H_5(OCH_3)_2COOH$ C = 59,31 %
H = 5,53 %

Der Körper hat also die Zusammensetzung der *Dimethyläther-protocatechusäure* oder *Veratrumsäure*



Daraus folgt, dass die durch elektrochemische Oxydation von p-Oxybenzoësäure entstandene Dioxybenzoësäure nur *Protocatechusäure*

sein kann.

Das Filtrat des die Protocatechusäure enthaltenden Bleiniederschlags wurde ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit basischem Bleiacetat versetzt. Der dadurch entstandene graue Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Vakuumexsikkator verdunstet. Dabei kristallisierte ein weisser Körper vom Smp. 210° aus, der sich als unveränderte p-Oxybenzoësäure erwies. Das Filtrat des zweiten Bleiniederschlags wurde ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfid abfiltriert und im Vakuumexsikkator verdunstet; dabei kristallisierten schöne weisse Nadeln vom Smp. 169° aus, die, nochmals aus Wasser umkristallisiert, ihren Schmelzpunkt nicht änderten, sich unzersetzt sublimieren liessen und mit Ferrichlorid keine Farbreaktion mehr gaben. Durch Kochen mit Ferrichlorid gingen sie in das an seinem charakterischen Geruch leicht erkennbare Chinon über. Eine Verbrennung des Körpers war nicht nötig, da er nichts anderes als *Hydrochinon* sein konnte,

Paraoxybenzoësäure wird also an einer Platinanode zu *Protocatechusäure* und zu *Chinon* oxydiert.

Oxydation von Hydrochinoncarbonsäure.

Als Ausgangsmaterial diente die durch elektrochemische Oxydation von Salicylsäure gewonnene Hydrochinoncarbonsäure.

$^1/_{100}$ Mol = 1,54 gr der Säure wurden in 100 cm^3 0,5 n Schwefelsäure suspendiert. Durch einen mechanisch betriebenen Rührer wurde für Konzentrationskonstanz gesorgt. Als Anode diente der Stiel des Platinspatels, als Kathode ein Kupferzylinder.

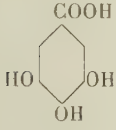
Stromstärke: 1 Ampère.

Stromdichte an der Anode: 0,2 Amp. pro cm^2.

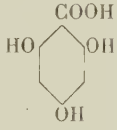
Strommenge: 2 Ampèrestunden.

Der Elektrolyt färbte sich sehr schnell dunkelbraun; die Farbe war am Schluss der Elektrolyse ungleich viel dunkler als bei allen bisher beschriebenen Elektrolysen. Der Elektrolyt wurde ausgeäthert, der Ätherauszug getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein fast schwarzer Rückstand zurück. Eine Probe davon in Wasser gelöst gab mit neutralem Bleiacetat einen schmutzig grünbraunen Niederschlag, der vollständig das gleiche Aussehen und die gleichen Eigenschaften besass wie derjenige Niederschlag, den ich durch das gleiche Reagens in den wässerigen Lösungen der Elektrolysenprodukte von Benzoësäure und von Salcylsäure erhalten hatte. Die Aufarbei-

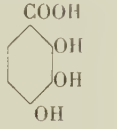
tung des Bleiniederschlags führte auch hier nur zu einer kleinen Menge des schon oben erwähnten, fast schwarzen Harzes, das auch durch mehrfaches Behandeln mit Bleiacetat nicht gereinigt werden konnte. Ich hoffte deshalb, auf andere Weise zum Ziel zu gelangen. Ich nahm an, dass durch weitere Oxydation eine dritte Hydroxylgruppe in den Kern eingetreten sei; für diese Annahme spricht ja auch die Unbeständigkeit des entstandenen Körpers. Es musste sich also eine Trioxybenzoësäure gebildet haben. Es sind vier verschiedene Trioxybenzoësäuren bekannt, nämlich:



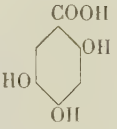
Gallussäure



Phloroglucin-carbonsäure



Pyrogallol-carbonsäure



Oxyhydrochinon-carbonsäure

Die drei ersten können hier nicht in Betracht kommen, da keiner von diesen die Hydrochinoncarbonsäure zugrunde gelegt werden kann. Es bleibt also nur die Oxyhydrochinoncarbonsäure übrig, die von *Johannes Thiele* und *Karl Jaeger*[1]) durch Erhitzen von Oxyhydrochinon und Natriumbicarbonat in wässeriger Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd erhalten wurde. Sie bildet Nadeln, welche sich bei 210° zersetzen und bei 217° bis 218° schmelzen. Die beiden Forscher stellten das Triacetat der Säure dar, indem sie die feste Substanz mit Essigsäureanhydrid übergossen und einen Tropfen konz. Schwefelsäure zusetzten. Sie fällten das Triacetat mit Wasser aus und kristallisierten es aus Benzol oder Toluol um; Smp. 162°—163°.

Ich hoffte nun die Säure in Form ihres Triacetats aus dem Harz isolieren zu können. Ich übergoss zu diesem Zweck das Harz mit Essigsäureanhydrid, fügte einen Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu und fällte die Acetylverbindung mit Eisstücken aus. Es war eine noch ziemlich braun gefärbte amorphe Substanz, die etwas schmierig war. Sie wurde auf Tonteller getrocknet und einer nochmaligen Acetylierung unterworfen; das Produkt, das jetzt ausgefällt wurde, war bedeutend heller und nicht mehr ölig. Es liess sich aber nicht recht umkristallisieren. Ich acetylierte es zum dritten Male und erhielt ein nur noch schwach gelb gefärbtes Produkt. Dieses Acetat war nicht mehr reiner zu erhalten. Es schmolz noch 10° tiefer als

[1]) B. *34*, II, 2840; C. 1901, II, 1001.

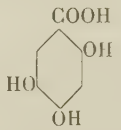
das von *Thiele* und *Jaeger*[1]) erhaltene *Oxyhydrochinoncarbonsäure-triacetat.*

Eine Elementaranalyse des Körpers gab folgende Zahlen:

0,1807 gr Substanz gaben 0,4441 gr CO_2
und 0,0585 gr H_2O

daraus C = 53,24 %
H = 3,62 %

Die Formel $C_6H_2(OCOCH_3)_3COOH$ verlangt 52,68 % C und 4,08 % H, während ein Körper von der Formel $C_6H_3(OCOCH_3)_2COOH$ einen Kohlenstoffgehalt von 55,46 % und einen Wasserstoffgehalt von 4,23 % verlangen würde. Wenn auch die gefundenen Zahlen nicht ganz mit denjenigen von $C_6H_2(OCOCH_3)_3COOH$ übereinstimmen, so liegen sie doch im Vergleich zu den Werten für $C_6H_3(OCOCH_3)_2COOH$ sehr nahe dabei. Es kann somit als sicher angenommen werden, dass eine dritte Hydroxylgruppe in das Molekül der Hydrochinoncarbonsäure eingetreten ist, und dies ist nur möglich unter Bildung von *Oxyhydrochinoncarbonsäure*, der nach *Bargellini* und *Martegiani*[2]) die Formel



zukommen muss.

Durch Elektrolyse von Salicylsäure, p-Oxybenzoësäure und Hydrochinoncarbonsäure ist es mir gelungen, den Reaktionsverlauf der elektrochemischen Oxydation von Benzoësäure zu erklären. Benzoësäure wird zunächst zu Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure oxydiert. p-Oxybenzoësäure wird nach zwei ganz verschiedenen Richtungen weiteroxydiert. Es tritt eine zweite Hydroxylgruppe in o-Stellung zu der ersten unter Bildung von 1.3.4-Dioxybenzoësäure oder Protocatechusäure. Die andere Art der Oxydation geht so vor sich, dass die Carboxylgruppe herausgeworfen wird und an ihre Stelle eine Hydroxylgruppe tritt. Es entsteht Hydrochinon. Die Bildung von Brenzcatechin konnte nicht durch analog verlaufende Oxydation von Salicylsäure erklärt werden. Selbst bei einer Serie von 30 Salicylsäureelektrolysen, die einzig zu diesem Zweck durchgeführt wurde, war keine Spur des doch durch seine empfindliche Eisen-

[1]) B. *34*, II, 2840.
[2]) C. 1912, II, 1917.

chloridreaktion leicht kenntlichen Brenzcatechins nachzuweisen. Auch bei der Elektrolyse von p-Oxybenzoësäure entsteht kein Brenzcatechin. Es kann demnach nur als primäres Oxydationsprodukt der Benzoësäure entstanden sein, und zwar so, dass zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung in den Kern eingetreten sind, unter gleichzeitigem Hinauswerfen der Carboxylgruppe. Das Hauptprodukt aus Salicylsäure, die Hydrochinoncarbonsäure kann weiteroxydiert werden, indem eine dritte Hydroxylgruppe in den Kern eintritt unter Bildung der 1.2.4.5-Trioxybenzoësäure oder Oxyhydrochinoncarbonsäure. Diese Säure ist sehr unbeständig und spaltet nach *Hemmelmayr*[1]) schon bei halbstündigem Kochen mit Wasser 38,10% Kohlendioxyd ab, wobei sie in Oxyhydrochinon übergeht. Durch die Wärmewirkung der Anode kann also auch die Oxyhydrochinoncarbonsäure in Oxyhydrochinon übergeführt werden. Die Oxydationsprodukte dieses Körpers sind bereits von *F. Ackermann*[2]) untersucht worden. Die weitere Oxydation von Protocachusäure ist nicht mehr untersucht worden; man kann aber voraussehen, dass diese Oxydation analog derjenigen von Hydrochinoncarbonsäure durch Eintritt einer dritten Hydroxylgruppe weitergehen muss. Es sind in diesem Falle drei Möglichkeiten vorhanden, erstens die Bildung von 1.3.4.5-Trioxybenzoësäure oder Gallussäure, zweitens die Bildung von 1.2.3.4-Trioxybenzoësäure oder Pyrogallolcarbonsäure und endlich die Bildung von 1.2.4.5-Trioxybenzoësäure oder Oxyhydrochinoncarbonsäure, womit der Oxydationsweg wieder in denjenigen der Hydrochinoncarbonsäure einbiegt.

Naturgemäss war nun meine nächste Aufgabe, zu untersuchen, ob sich die Oxydationsprodukte der Benzoësäure auch bei der elektrochemischen Oxydation von Benzaldehyd nachweisen lassen.

Nachweis der letzten Oxydationsprodukte aus Benzaldehyd.

Um die äussern Verhältnisse gleich zu haben wie bei der Elektrolyse von Benzoësäure und Salicylsäure liess ich die Tonzelle weg und ersetzte die Bleikathode durch Kupfer.

21,2 gr = 1/5 Mol. frisch destilliertes Benzaldehyd und 800 cm^3 1/5-n. Schwefelsäure wurden in eine mit Kohlendioxyd gefüllte, gasdicht verschliessbare Pulverflasche gebracht, Anode Platinspatel,

1) C. 1913, I, 1679.
2) Diss. Basel, S. 25 (1918).

Kathode zylindrisches Kupferblech. Ein gasdichter Rührer hielt den Elektrolyten in Suspension.

Stromstärke: 4 Ampère.
Stromdichte: 0,2 Ampère pro cm^2.
Strommenge: 20 Ampèrestunden.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolyt ausgeäthert und der unangegriffene Benzaldehyd durch Natriumbisulfit entfernt. Nach Abdestillieren des Äthers blieb eine gelbe klebrige Masse zurück, die auf Tonteller getrocknet wurde. Aus heissem Wasser umkristallisiert, erhielt ich kleine weisse Blättchen vom Smp. 133°. Bei der Elementaranalyse gaben

0,1016 gr Substanz 0,2937 gr CO_2
und 0,0616 gr H_2O

daraus C = 78,84 %
H = 6,78 %

Diese Werte entsprechen der Bruttoformel $C_{14}H_{14}O_2$ und der Körper hat die Zusammensetzung $C_6H_5CH(OH)-(OH)CHC_6H_5$ und ist *Hydrobenzoin*. Benzaldehyd ist also nicht oxydiert, sondern, da ohne Tonzelle gearbeitet wurde, an der Kupferkathode reduziert worden. *Law* [1]) elektrolysierte Benzaldehyd in schwefelsaurer Lösung und erhielt an Kupferkathoden Hydrobenzoin, Benzylalkohol, Stilben und Benzol.

Obgleich dieser Versuch seinen eigentlichen Zweck verfehlte, war er trotzdem sehr wichtig, da daraus die wichtige Tatsache hervorging, dass Benzaldehyd ohne Tonzelle niemals oxydiert werden kann. Ich verwendete also für die nächsten Versuche wieder eine Tonzelle. Die Versuchsanordnung dieses zweiten Versuchs war die gleiche wie beim vorhergehenden, nur dass Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt waren.

Stromstärke: 4 Ampère.
Stromdichte an der Anode: 0,2 Amp. pro cm^2.
Strommenge: 36 Ampèrestunden.

Die Aufarbeitungsmethode wurde ganz den bei den Benzoësäureelektrolysen gesammelten Erfahrungen über die Eigenschaften der Hydrochinoncarbonsäure angepasst. Der Elektrolyt wurde mit Äther extrahiert und der Ätherauszug mit Magnesiumsulfat gut getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine braune Masse zurück,

[1]) Soc. 91, 754 (1907); C. 1907, II, 325.

die durch den unangegriffenen Benzaldehyd eine butterartige Konsistenz hatte. Der Rückstand wurde mit über Natriumstücken getrocknetem Benzol versetzt. Dadurch gingen Benzaldehyd und Benzoësäure in Lösung, während ein brauner, amorpher Rückstand übrig blieb. Er wurde in Wasser gelöst und mit neutralem Bleiacetat versetzt, wodurch ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Schwefelblei liess ich das Filtrat im Vakuumexsikkator verdunsten. Es bleibt ein ganz kleiner, kristallisierender Rückstand vom Smp. 192°. Eine Spur davon in Wasser gelöst gibt mit einem Tropfen Ferrichlorid eine intensive Blaufärbung. Mit neutralem Bleiacetat erhielt ich keine Fällung mehr, wohl aber mit basischem. Alle diese Eigenschaften stimmen überein mit denjenigen von *Hydrochinoncarbonsäure*. Die Oxydation ging auch hier noch weiter, indem sich das weitere Oxydationsprodukt der Hydrochinoncarbonsäure, die *Oxyhydrochinoncarbonsäure*, durch ihren charakteristischen Niederschlag mit neutralem Bleiacetat als solche zu erkennen gab.

Da bei der elektrochemischen Oxydation von Toluol Benzaldehyd entsteht, blieb nun noch zu untersuchen, ob sich Toluol bis zu Hydrochinoncarbonsäure oxydieren lässt.

Nachweis der letzten Oxydationsprodukte aus Toluol.

1 Mol = 92 gr Toluol wurden in 500 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure durch einen sehr energisch wirkenden Rührer suspendiert. Als Anode diente der Stiel des Platinspatels, als Kathode ein zylinderförmiges Kupferblech. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine poröse Tonzelle voneinander getrennt.

Stromstärke: 8 Ampère.
Stromdichte: 0,6 Ampère pro cm^2.
Strommenge: 48 Ampèrestunden.

Die Toluolschicht wurde abgehoben und nicht weiter untersucht, da Hydrochinoncarbonsäure, auf dessen Nachweis es mir bei dem Versuch ankam, in Toluol unlöslich ist. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert, wodurch die Phenole in den Äther gingen, während die Salze der eventuell vorhandenen organischen Säuren in Lösung blieben. Nach der Erschöpfung durch Äther wurde die sodaalkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nochmals ausgeäthert. Nach

Abdestillieren des Äthers blieb eine sehr kleine Menge einer braunen Masse zurück. Sie wurde in Wasser aufgenommen und mit neutralem Bleiacetat versetzt. Es entstand ein schmutzig grünbrauner Niederschlag, ganz gleich wie bei den Oxydationsprodukten von Benzoësäure und von Salicylsäure. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Schwefelblei im Exsikkator verdunstet. Der hellbraune Rückstand in Wasser gelöst gab mit basischem Bleiacetat einen grauen Niederschlag. Dieser wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom ausgeschiedenen Bleisulfid im Vakuumexsikkator verdunstet. Es blieb eine ganz kleine Menge eines gelben Rückstandes zurück, der aber nicht kristallisieren wollte. Eine Spur davon, in Wasser gelöst, gibt mit Ferrichlorid eine intensive Blaufärbung, mit konz. Ferrichlorid gekocht bildet sich Chinon. Diese Eigenschaften, verbunden mit dem Verhalten gegen basisches und neutrales Bleiacetat lassen keinen Zweifel mehr aufkommen, dass bei der elektrochemischen Oxydation von Toluol eine Spur *Hydrochinoncarbonsäure* entstanden ist, und ich wage sogar zu behaupten, dass der durch Fällen mit neutralem Bleiacetat entstandene grünbraune Niederschlag von *Oxyhydrochinoncarbonsäure* herrührt.

Aus diesem Versuch geht also deutlich hervor, dass es möglich ist, mit der von mir angewendeten hohen Stromdichte Toluol an einer Platinanode und mit Diaphragma bis zu noch spurenweise nachweisbarer Hydrochinon- und Oxyhydrochinoncarbonsäure zu oxydieren. Hauptbedingung ist neben der hohen Stromdichte das Diaphragma, denn ohne dieses bleibt die Oxydation, wie schon gezeigt, auf der Stufe des Benzaldehyds stehen, der reduziert statt weiter oxydiert wird.

Potentialmessungen.

Durch die vorhergehenden Versuche wurde einwandfrei bewiesen, dass die aus Benzaldehyd auf elektrochemischem Wege entstandene Benzoësäure weiteroxydiert wird, trotzdem im Elektrolyt noch unveränderter Benzaldehyd vorhanden ist. Man sollte meinen, dass bei der grossen Oxydierbarkeit des Benzaldehyds dieser zuerst ganz in Benzoësäure verwandelt würde, sodass erst dann, wenn kein Benzaldehyd mehr vorhanden ist, sich der Sauerstoff auf die Benzoësäure wirft und diese weiter oxydiert. Es scheint doch auf den ersten Blick paradox, behaupten zu wollen, die gesättigte Benzoësäure sei ein stärkerer Depolarisator als der schon durch den Luftsauerstoff oxy-

dierbare Benzaldehyd. Die einfachste Erklärung dieses Vorganges wäre die, dass sich aus dem Benzaldehyd ein Superoxyd bildet, dessen Potential hoch genug liegt, um den Angriff der Benzoësäure zu erlauben. Da aber bei der Elektrolyse von Benzaldehyd kein solches isoliert werden konnte, mussten zum Beweis dieser Superoxydhypothese die Arbeitspotentiale von Benzaldehyd und Benzoësäure bestimmt werden. Um auch die Depolarisationserscheinungen bei der Toluolelektrolyse kennen zu lernen, wurden noch die Potentiale von Toluol und von Benzylalkohol bestimmt.

Die Potentiale wurden nach der Kompensationsmethode ermittelt. Als Kompensationsspannung diente ein Bleiakkumulator, dessen elektromotorische Kraft vor jedem Versuch mittelst eines Normalcadmiumelementes frisch bestimmt wurde. An Stelle des sonst üblichen Gefällsdrahtes benützte ich einen Ostwald'schen Dekadenreostat und als Nullinstrument ein sehr empfindliches Galvanometer. Obgleich für mich nur die relativen Werte in Betracht kamen, schaltete ich doch eine Normalcalomelelektrode in den Stromkreis ein, um jederzeit die Messungen auf den praktischen Vergleichswert beziehen zu können. Um Heberwirkung oder Diffusion zwischen der Calomelelektrode und dem zu prüfenden Elektrolyt zu verhindern, wurde ein mit normaler Kaliumchloridlösung gefülltes Zwischengefäss eingesetzt. Zwei mit Kaliumchlorid gefüllte und an beiden Enden mit Filtrierpapierstopfen verschlossene Heber stellten die Verbindung mit der Normalelektrode und mit dem Elektrolysiergefäss her. Um die Konstanz des Bleiakkumulators zu kontrollieren, konnte das Normalcadmiumelement mit Hilfe einer Quecksilberwippe jederzeit in den Stromkreis eingeschaltet werden. Als Stromquelle für den Elektrolyten diente eine 12 Volt-Batterie, als Intensitätsmesser ein Milliampèremeter und als konstanter Widerstand eine Kohlenfadenlampe. Die Elektrolysierflüssigkeit war 0,5 normale Schwefelsäure. Die Anode bestand aus Platin, das vorher mit Platinschwarz überzogen worden war; nach jedem Versuch wurde dieselbe ausgeglüht und wieder frisch platiniert. Die Kathode bestand aus einem zylinderförmigen Kupferblech; Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Tonzelle getrennt. Während der Elektrolyse wurde kräftig gerührt.

Stromstärke: 0,014 Ampère.
Stromdichte an der Anode: 0,001 Amp. pro cm^2.
Temperatur: 15°.

Der Anodenraum wurde jedesmal mit genau 300 cm^3, der Kathodenraum mit 100 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure beschickt. Dann wurde

der Strom geschlossen und zuerst die E. M. K. der 0,5-n. Schwefelsäure bestimmt und solange gewartet, bis dieselbe konstant blieb (Polarisationsstrom), was nach 45 Minuten der Fall war. Jedesmal, wenn dieser Zustand erreicht war, gab ich $^1/_{100}$ Mol der zu untersuchenden Substanz zu und machte möglichst rasch eine Messung, die ich im Abstand von 5 zu 5 Minuten wiederholte.

Die E. M. K. der Kette $^+Pt|H_2SO_4|KCl|Hg_2Cl_2\ Hg^-$ betrug nach 45 Minuten **1,4171.**

Die nachstehende Tabelle gibt darüber Aufschluss, wie sich das Potential des Elektrolyten als Funktion der Zeit änderte bei Zugabe von Toluol, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoësäure. Die erste Kolonne bedeutet die Zeit in Minuten nach Zugabe der Materialien, die zweite die E. M. K., die dritte die Differenz der E. M. K. gegen 1,4171 (Polarisationsstrom).

	Toluol		Benzylalkohol		Benzaldehyd		Benzoësäure	
	E. M. K.	Differenz	E. M. K.	Differenz	E. M. K.	Differenz	E. M. K.	Differenz
0	1,4071	+ 0,0100	1,0890	− 0,3281	1,3772	− 0,0399	1,4171	0,0000
5	1,4314	+ 0,0142	1,1696	− 0,2475	1,3972	− 0,0199	1,4373	+ 0,0202
10	1,4333	+ 0,0162	1,2200	− 0,1971	1,4211	+ 0,0040	1,4473	+ 0,0302
15	1,4373	+ 0,0202	1,2503	− 0 1668	1,4670	+ 0,0499	1,4574	+ 0,0403
20	1,4494	+ 0,0323	1,2603	− 0.1568	1,8562	+ 0,4391	1,4574	+ 0,0403
25	1,4575	+ 0,0404	1,2704	− 0,1467	1,8762	+ 0,4591	1,4574	+ 0,0403
30	1,4665	+ 0,0494	1,2906	− 0,1265	1,8862	+ 0,4691	1,4574	+ 0,0403
40	1,4776	+ 0,0605	1,3108	− 0,1063	1,9062	+ 0,4891	1,4574	+ 0,0403
50	1,4857	+ 0,0686	1,3208	− 0,0963	1,9161	+ 0,4990	1,4574	+ 0,0403
60	1,4938	+ 0,0767	1,3712	− 0,0459	1,9321	+ 0,5150	1,4574	+ 0,0403
70	1,4978	+ 0,0807	1,5527	+ 0,1356	1,9421	+ 0,5250	1,4574	+ 0,0403
80	1,5079	+ 0,0908	1,6031	+ 0,1860	1,9452	+ 0,5281	1,4574	+ 0,0403
90	1,5180	+ 0,1008	1,6636	+ 0,2465	1,9452	+ 0,5281	1,4574	+ 0,0403
100	1,5180	+ 0,1008	1,6939	+ 0,2768	1,9520	+ 0,5349	1,4574	+ 0,0403

Theoretische Schlüsse aus der Tabelle.

Benzaldehyd drückt das Potential der Schwefelsäure im Moment der Hinzugabe stark herunter, was auch nach der Natur der Substanz als Aldehyd zu erwarten ist. Benzoësäure ändert im ersten Augenblick das Potential nicht; dann beginnt dasselbe etwas zu steigen, um im weitern Verlauf der Elektrolyse konstant zu bleiben. In der fünfzehnten Minute überschreitet das Potential des Benzaldehyds bereits dasjenige der Benzoësäure um ein weniges; von diesem Zeit-

punkt an ist Benzoësäure der wirksamere Depolarisator als Benzaldehyd, d. h. Benzoësäure wird von jetzt an auch oxydiert. Zwischen der fünfzehnten und der zwanzigsten Minute ist bei der Potentialreihe des Benzaldehyds ein grosser Sprung zu beobachten; während dieser Zeit steigt also das Potential sehr rasch an, um bis zum Schluss der Elektrolyse immer noch mehr zu steigen. Dieses rasche Anwachsen des Potentials kann durch nichts anderes erklärt werden, als durch die intermediäre Bildung eines Superoxyds. Durch dessen Entstehung wird also das am Anfang dem Benzaldehyd eigene, niedere, weit unter demjenigen der Benzoësäure liegende Potential weit über dasjenige der Benzoësäure hinaufgedrückt, d. h. die Säure wird im Verlauf der Elektrolyse der wirksamere Polarisator als der Aldehyd. Beim Benzylalkohol liegt das Anfangspotential noch viel tiefer als beim Benzaldehyd. Es steigt aber sofort ziemlich rasch an und erreicht in der sechzigsten Minute ungefähr das Anfangspotential des letzteren. Von diesem Moment an beginnt die Bildung des Peroxyds, was sich in der Tabelle durch die grossen Potentialsprünge zu erkennen gibt. Toluol bewirkt im Moment der Hinzugabe ein Sinken des Potentials; dasselbe steigt aber langsam an und ist in der fünfundzwanzigsten Minute gleich dem der Benzoësäure und von da an höher als dieses. Es steigt zwar nie so hoch wie dasjenige des Benzaldehyds, weil bei der Elektrolyse von Toluol nach *Fr. Fichter* und *R. Stocker*[1]) auch Kernoxydationsprodukte wie Kresol, Phenol, Hydrochinon, Brenzcatechin und Toluhydrochinon entstehen. Diese Körper sind alle starke Depolarisatoren; sie drücken also das durch die Peroxydbildung bedingte hohe Potential etwas herunter, aber trotzdem ist die Resultante aus allen bei der Toluolelektrolyse wirksamen Potentialen noch grösser als dasjenige von Benzoësäure. Daraus folgt, dass bei der Elektrolyse von Toluol Benzoësäure angegriffen werden kann, was sich auch vollkommen bestätigt hat, indem, wie oben beschrieben, bei der elektrochemischen Oxydation von Toluol die Oxydationsprodukte der Benzoësäure nachgewiesen werden konnten.

Diese Potentialmessungen gaben also folgende zur Aufklärung der Oxydationsvorgänge äusserst wichtigen Resultate:

1. Die Bildung eines Superoxyds, das auf rein qualitativem Wege nicht gefunden werden konnte, wurde einwandfrei bewiesen.
2. Es wurde die Möglichkeit einer weitern Oxydation von Benzoësäure bei der Elektrolyse von Benzaldehyd und von Toluol auf eine ganz andere Art als durch qualitativen Nachweis bewiesen und die Gründe für diese Möglichkeit aufgeklärt.

[1]) B. *47*, 2007 (1914).

Hypothese über die elektrochemische Oxydation von Benzaldehyd zu Benzoësäure.

Die elektrochemische Oxydation von Benzaldehyd zu Benzoësäure kann nicht durch die übliche einfache Gleichung

$$C_6H_5CHO + O = C_6H_5COOH$$

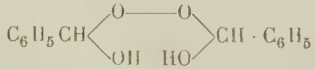
ausgedrückt werden. Sowohl die Potentialmessungen als auch die nebenher verlaufende Kohlendioxydentwicklung sprechen dagegen. Es muss vielmehr angenommen werden, dass Benzaldehyd zunächst zu einem Superoxyd oxydiert wird. Dazu ist ein hohes Potential erforderlich, wie man es aber leicht an einer Platinanode in schwefelsaurer Lösung erhalten kann. Diese Hypothese von der Bildung eines Superoxyds steht in bester Übereinstimmung mit der von *Fichter* und *Krummenacher*[1]) erörterten Theorie der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese. Es handelt sich nun darum, zu erörtern, welches Superoxyd aus dem Benzaldehyd entstehen kann.

Folgende Superoxyde des Benzaldehyds sind bekannt:

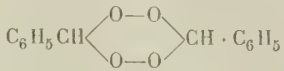
1. Das von *A. Baeyer*[2]) beschriebene *Benzoylwasserstoffsuperoxyd*, auch *Benzopersäure* genannt.

   Dieses Superoxyd ist sehr flüchtig; in einer offenen Flasche im Exsikkator aufbewahrt, verflüchtigt es sich und kristallisiert an den Wänden wieder aus. Da es aus Kaliumjodid Jod frei macht, hätte ich es im Anodengasraum oder in einer dem gasdicht abgeschlossenen Anodenraum vorgeschalteten, mit Kaliumjodidstärkekleisterlösung gefüllten Waschflasche nachweisen können. Das war aber nicht möglich; deshalb kann Benzopersäure als Oxydationsprodukt von Benzaldehyd nicht in Betracht kommen.

2. Das von *Nef*[3]) dargestellte *Diphenyl-formal-hyperoxyd-hydrat = Dibenzalperoxydhydrat.*



3. Das von *A. Baeyer*[4]) dargestellte *Dibenzaldiperoxyd*



[1]) Helv. *1*, 146 (1918).
[2]) B. *33*, II, 1569 (1900).
[3]) A. *298*, 292 (1897).
[4]) B. *33*, 2485 (1900).

Die beiden letztern Peroxyde sind nicht flüchtig und entstehen beide durch Oxydation von Benzaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd. Da die elektrochemische Oxydation mit der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd am meisten Ähnlichkeit hat, ist die Bildung dieser Peroxyde aus Benzaldehyd sehr gut denkbar.

Es sollte nun untersucht werden, ob diese Peroxyde mit überschüssigem Benzaldehyd Benzoësäure zu bilden vermögen. Zu diesem Zwecke mussten die beiden Peroxyde zuerst synthetisch dargestellt werden.

Dibenzaldiperoxyd wurde dargestellt nach den Angaben von *A. Baeyer*[1]), indem ein Gemisch von 50 gr 2,6prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, 50 gr Äthylalkohol und 200 cm^3 Schwefelsäure (ein Mol konz. H_2SO_4 + 1 Mol H_2O) unter Eiskühlung mit 7,5 gr Benzaldehyd versetzt wurde. Der Körper bildet ein weisses, glänzendes Kristallpulver vom Smp. 202°.

Dibenzalperoxydhydrat wurde dargestellt nach der Vorschrift von *Nef*[2]) durch Schütteln von 10 gr Benzaldehyd mit 3 gr 30 Gewichtsprozente H_2O_2 enthaltendem Wasserstoffsuperoxyd, sog. Perhydrol »Merck«, unter Kühlung auf 5—10°. Der Körper besteht aus weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. 62°.

Dibenzalperoxydhydrat und Benzaldehyd. 1 gr Dibenzalperoxydhydrat vom Smp. 62°, 4 gr Benzaldehyd und 5 gr Wasser wurden in ein vorher mit Kohlendioxydgas gefülltes Glasrohr eingeschmolzen und in einem Schüttelofen während 12 Stunden auf ca. 95° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr keine feste Substanz mehr, sondern nur zwei Flüssigkeitsschichten. Der Röhreninhalt wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und der Benzaldehyd unter Kohlendioxydatmosphäre mit Wasserdampf abdestilliert, wobei sich der Kolbeninhalt rasch dunkel färbte. Nachdem aller Benzaldehyd vertrieben war, wurde der Kolbeninhalt mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Es fiel ein hellbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Ich löste ihn wieder in wenig heissem Wasser; dabei schied sich ein dunkelbraunes Öl ab, das auf dem Filter zurückblieb und dort wieder erstarrte. Aus dem Filtrat schieden sich weisse, schön kristallisierte Blättchen ab, die sich unzersetzt sublimieren liessen und deren scharfer Schmelzpunkt bei 121° lag.

---

[1]) B. *33*, 2485 (1900).
[2]) A. *298*, 292 (1897).

Es bestand kein Zweifel darüber, die entstandene Substanz war *Benzoësäure*. Das neben Benzoësäure entstandene ölartige Produkt war sehr gering und wurde nicht weiter untersucht. Aus 1 gr Dibenzalperoxydhydrat erhielt ich 0,5 gr Benzoësäure. Bei einem nächsten Versuch wandte ich 2 gr Dibenzalperoxydhydrat an und erhielt unter gleichen Versuchsbedingungen und bei gleicher Aufarbeitungsmethode 1 gr Benzoësäure. Die Ausbeute von Benzoësäure hängt also von der Menge des angewandten Peroxydhydrats ab, und zwar ist die Menge der entstandenen Benzoësäure gleich dem halben Gewicht des angewandten Dibenzalperoxydhydrat.

Dibenzaldiperoxyd und Benzaldehyd. 1 gr Dibenzaldiperoxyd vom Smp. 202°, 4 gr Benzaldehyd und 5 gr Wasser wurden in eine vorher mit Kohlendioxyd gefüllte Röhre eingeschmolzen und dieselbe im Schüttelofen während 12 Stunden auf 130°—140° erhitzt. Auch hier war nach dem Versuch die feste Substanz vollständig verschwunden. Die Aufarbeitung geschah gleich wie beim letzten Versuch. Es hatte sich auch wieder *Benzoësäure* vom Smp. 121° gebildet. Die Ausbeute betrug 1 gr. Es ist also beim Erhitzen von Dibenzaldiperoxyd mit überschüssigem Benzaldehyd und Wasser das Gewicht der gebildeten Benzoësäure gleich dem Gewicht des zersetzten Dibenzaldiperoxyd.

Es galt aber, noch einige Einwände in bezug auf die Herkunft der nachgewiesenen Benzoësäure zu beseitigen. Es könnte z. B. behauptet werden, die Benzoësäure sei nicht durch Reaktion im Glasrohr entstanden, sondern bei der Wasserdampfdestillation des Benzaldehyds in alkalischer Lösung durch eine Art *Cannizzaro*'scher Reaktion. Um diese Frage zu untersuchen, destillierte ich 4 gr Benzaldehyd mit Wasserdampf in sodalkalischer Lösung und untersuchte den Kolbeninhalt. Dieser enthielt nur 0,03 gr Benzoësäure. Dieser Wert ist so gering, dass er weit unter der Fehlergrenze liegt, die für präparativ-quantitative Arbeiten in Betracht kommt. Der Einfluss der *Cannizzaro*'schen Reaktion kann also in diesem Falle gleich null gesetzt werden. Es könnte aber vielleicht der Fall sein, dass die Benzoësäure durch das 12stündige Erhitzen des Benzaldehyds mit Wasser entsteht. Ich erhitzte deshalb 4 gr Benzaldehyd und 5 gr Wasser im zugeschmolzenen Rohr während 12 Stunden auf 130°—140°. Nach gleicher Aufarbeitung wie bei den Peroxydversuchen fand ich nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds nur so viel Benzoësäure, als nach dem vorhergehenden Versuch der *Cannizzaro*'schen Reaktion entspricht. Durch diese beiden blinden Versuche

ist einwandfrei bewiesen, dass die entstandene Benzoësäure nur durch die Wirkung der Superoxyde entstanden ist.

Es interessierte mich jetzt noch das Verhalten der Peroxyde beim Erhitzen ohne Benzaldehyd.

Dibenzalperoxydhydrat ohne Benzaldehyd. 2 gr Dibenzalperoxydhydrat vom Smp. 62° und 5 gr Wasser wurden in einem mit Kohlendioxyd gefüllten zugeschmolzenen Rohr während 12 Stunden in einem Schüttelofen auf 130°—140° erhitzt. Das Peroxyd wurde zerstört und in dem Rohr befanden sich zwei Schichten, eine ziemlich braungefärbte Benzaldehydschicht und eine Wasserschicht. Der Benzaldehyd wurde in alkalischer Lösung mit Wasserdampf abdestilliert und mit Phenylhydrazin gefällt, getrocknet und gewogen; das Gewicht an Hydrazon betrug 1,7 gr, was 0,91 gr Benzaldehyd entspricht. Aus dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Teil konnte keine Benzoësäure isoliert werden. Diese Tatsache stimmt vollkommen überein mit den Beobachtungen *Nef*'s [1]), der beim Erhitzen von Dibenzalperoxydhydrat immer nur Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd, aber nie Benzoësäure erhielt.

Dibenzaldiperoxyd ohne Benzaldehyd. 1 gr Dibenzaldiperoxyd vom Smp. 202° und 5 gr Wasser wurden im zugeschmolzenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr auf 120°—140° erhitzt. Das Peroxyd wurde ebenfalls zerstört; nur war hier keine Spur von Benzaldehyd zu finden, sondern nur *Benzoësäure* vom Smp. 121°. Die Ausbeute betrug 0,5 gr.

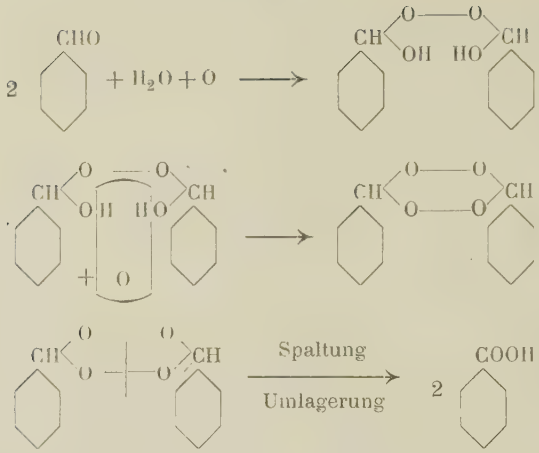
Die Peroxydversuche gaben also folgende Resultate:

Dibenzalperoxydhydrat und Dibenzaldiperoxyd, mit überschüssigem Benzaldehyd erhitzt, geben als Hauptprodukt Benzoësäure.

Dibenzalperoxydhydrat mit Wasser ohne Benzaldehyd erhitzt gibt Benzaldehyd, Dibenzaldiperoxyd mit Wasser ohne Benzaldehyd erhitzt gibt Benzoësäure; die Ausbeute ist aber nur 50% gegenüber derjenigen bei Gegenwart von Benzaldehyd.

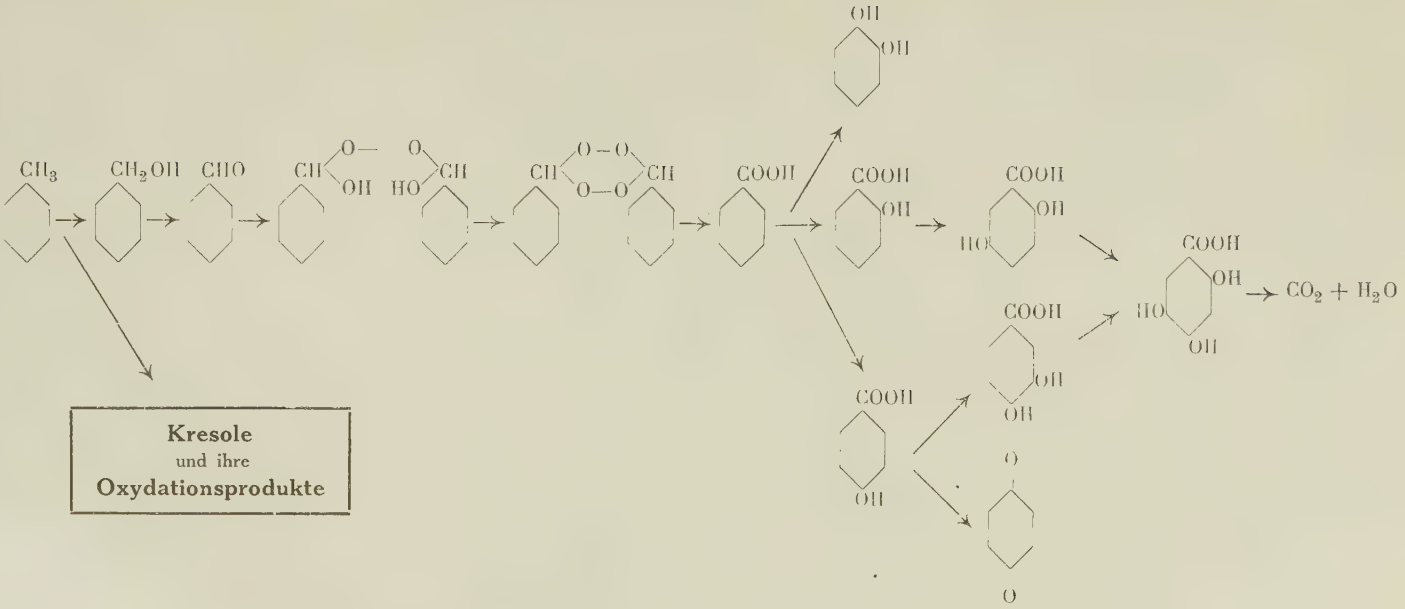
A. Baeyer [2]) sieht bei der Bildung seines aus Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd direkt entstandenen Dibenzaldiperoxyds das *Nef*'sche Dibenzalperoxydhydrat als Zwischenprodukt an indem er die Wirkung von H_2O_2 als Wirkung von $H_2O + O$ erklärt. Genau das gleiche haben wir bei der Elektrolyse: Wasser und atomaren Sauerstoff. Der Reaktionsverlauf bei der elektrochemischen Oxydation von Benzaldehyd kann also mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden.

[1]) A. *298*, 292 (1897).
[2]) B. *33*, 2486 (1900).



Die Möglichkeit einer Spaltung und Umlagerung von Dibenzaldiperoxyd in Benzoësäure ist bewiesen durch die von mir untersuchte Bildung von Benzoësäure aus Dibenzaldiperoxyd beim Erhitzen desselben auf 120°—140°. Da allgemein angenommen wird, dass die Temperatur an einer arbeitenden Platinanode sehr hoch ist, kann diese durch höhere Temperatur bedingte Spaltung und Umlagerung an der Anode leicht vor sich gehen. Übrigens liefert auch Dibenzalperoxydhydrat in der Wärme, aber nur bei Gegenwart von überschüssigem Benzaldehyd, leicht Benzoësäure, sodass auch dieser Körper den Vermittler zwischen Benzaldehyd und Benzoësäure bilden kann.

Der vollständige Reaktionsverlauf bei der elektrochemischen Oxydation von Toluol an einer Platinanode lässt sich jetzt nach meinen Untersuchungen folgendermassen darstellen:



Kresole
und ihre
Oxydationsprodukte

Die Beantwortung der Frage, warum bis jetzt bei der elektrochemischen Oxydation von Toluol wohl Benzaldehyd, aber nicht Benzoësäure und deren weitere Oxydationsprodukte nachgewiesen werden konnten, lässt zwei Möglichkeiten offen.

I Rein äusserlicher Grund: Benzaldehyd ist in Wasser unlöslich und bleibt deshalb eher vor weiterer Oxydation geschützt, während die in Wasser lösliche Benzoësäure derselben anheimfällt.

II. Durch die intermediäre Bildung von Superoxyden aus Benzaldehyd entsteht, wie durch die Potentialmessungen einwandfrei festgestellt worden ist, ein sehr hohes Potential. Dieses hohe Potential bewirkt nun, dass die entstandene Benzoësäure und ihre weitern Oxydationsprodukte sehr schnell abgebaut werden, sodass der Elektrolyt stets nur eine ganz kleine Menge dieser Substanzen enthält, was auch durch den experimentellen Befund vollständig bestätigt worden ist.

Ich glaube annehmen zu dürfen, dass das durch die Superoxydbildung bedingte hohe Potential der Hauptgrund ist, warum bis jetzt die Benzoësäure und deren Oxydationsprodukte nicht nachgewiesen worden waren, wobei allerdings die Löslichkeit in Wasser als äusserer Grund demselben etwas zu Hilfe kommen mag.

Meine Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation von Benzaldehyd haben wiederum schlagend bewiesen, dass die Oxydationskraft des atomaren Sauerstoffs grösser ist, als die des molekularen. Die Ursache, warum bei der Elektrolyse von Toluol die Oxydation scheinbar auf der Stufe des Benzaldehyds stehen bleibt, ist nicht in der Ohnmacht des Anodensauerstoffs zu suchen, sondern im Gegenteil in seiner ausserordentlich kräftigen Wirkung, durch welche Benzaldehyd zuerst zu einem Superoxyd oxydiert wird.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Benzaldehyd wird ohne Diaphragma durch den elektrischen Strom nicht oxydiert, sondern zu Hydrobenzoin reduziert.

2. Benzaldehyd wird bei der Elektrolyse an Platinanoden mit Diaphragma unter intermediärer Bildung von Dibenzalperoxydhydrat und Dibenzaldiperoxyd zu Benzoësäure oxydiert.

3. Benzoësäure wird durch elektrochemische Oxydation in Hydrochinoncarbonsäure, Brenzcatechin und Hydrochinon übergeführt.

4. Bei der Elektrolyse von Salicylsäure entsteht als Hauptprodukt Hydrochinoncarbonsäure.

5. Paraoxybenzoësäure gibt bei der elektrochemischen Oxydation Protocatechusäure und Hydrochinon.

6. Hydrochinoncarbonsäure wird durch weitere elektrochemische Oxydation in Oxyhydrochinoncarbonsäure übergeführt.

7. Toluol, das bis jetzt elektrolytisch nur zu Benzaldehyd oxydiert werden konnte, wurde bis zu einer Trioxybenzoësäure oxydiert. Dabei ist die Anwendung eines Diaphragmas nötig.

8. Es wurden die Arbeitspotentiale von Toluol, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoësäure an einer Platinanode in wässerig-schwefelsaurer Lösung gemessen und dadurch bewiesen, dass Benzaldehyd zu einem Superoxyd oxydiert wird und dass Benzoësäure in Anwesenheit von Benzaldehyd weiter oxydiert werden kann.

9. Es wurde experimentell bewiesen, dass Dibenzalperoxydhydrat und Dibenzaldiperoxyd mit überschüssigem Benzaldehyd Benzoësäure geben können,

10. Es wurde die Erklärung gefunden, warum bei der Toluolelektrolyse die Benzoësäure und ihre Oxydationsprodukte bis jetzt nicht beobachtet worden waren.

VITA

Ich, *Eldor Uhl*, bin geboren am 6. November 1893 in Basel als Sohn des Xaver Uhl und der Mathilde geb. Braun von Basel.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, das untere Gymnasium und die obere Realschule, wo ich im Oktober 1913 die Maturität bestand. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie und immatrikulierte mich an der Universität Basel. Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im Juni 1916 das anorganische Vorexamen. Dann arbeitete ich in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Wintersemester 1916 17 war ich Vorlesungsassistent in der Hauptvorlesung von Herrn Prof. Rupe über organische Experimentalchemie. Im Juli 1917 bestand ich das organische Vorexamen.

Seit dem 1. September 1917 widmete ich mich in der Anorganischen Abteilung des chem. Instituts der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter der Ausarbeitung vorliegender Arbeit, die ich im Juli 1919 abschliessen konnte. Während dieser Zeit war ich Volontär-Unterrichtsassistent im anorganischen Laboratorium von Herrn Prof. Fichter.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für seine Bemühungen, seine Ratschläge und das Wohlwollen, das er mir stets bewiesen hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit, welche durch die Kriegsmobilmachung und die darauf folgenden Aktivdienste mehrere längere Unterbrechungen erfuhr, besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren: Fr. Fichter, H. Rupe, A. Hagenbach, H. Veillon, H. Zickendraht, C. Schmidt, H. Preiswerk, H. Kreis und P. Ruggli.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.